## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001181030 A

(43) Date of publication of application: 03.07.01

(51) Int. CI

C04B 35/46

H01L 41/187 H03H 9/00

(21) Application number: 2000007998

(22) Date of filing: 17.01.00

(30) Priority:

08.02.99 JP 11030322

19.05.99 JP 11138163

13.10.99 JP 11291254

(71) Applicant:

**MURATA MFG CO LTD** 

(72) Inventor:

KIMURA MASAHIKO **ANDO AKIRA** 

**SAWADA TAKUYA** HAYASHI KOICHI

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND PIEZOELECTRIC CERAMIC ELEMENT PRODUCED BY USING THE COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a piezoelectric ceramic composition having improved electromechanical coupling factor kt of a piezoelectric ceramic composed mainly of a composition expressed by the general formula (Ca1-XM1X)Bi4Ti4O15 (M1 is a bivalent metallic element excluding Ca or a trivalent metallic element excluding Bi; and 0<x20.3) and useful as a material for piezoelectric ceramic element, or the like. having an electromechanical coupling factor kt (310%) practically

satisfiable as a piezoelectric ceramic element such as piezoelectric piezoelectric ceramic filter, oscillator and piezoelectric ceramic vibrator.

piezoelectric ceramic objective SOLUTION: The composition contains manganese as a subsidiary component in an amount of #1.5 wt.% (excluding zero) in terms of MnCO3 in the main component expressed by the general formula (Ca1-xM1x)Bi4Ti4O15 (M1 is a bivalent metallic element excluding Ca or a trivalent metallic element excluding Bi such as Sr, Ba, Mg, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Sc and Y; and 0<x20.3).

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-181030 (P2001-181030A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl.7	識別記号	ΡI	テーマコード( <del>参考</del> )	
C 0 4 B 35/46	1990-1912-7	C 0 4 B 35/46	J 4G031	
H01L 41/187		HO3H 9/00	5 J 1 O 8	
HO3H 9/00		HO1L 41/18	101B	

## 審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願2000-7998(P2000-7998)	(71)出願人	000006231
(22)出顧日	平成12年1月17日(2000.1.17)	(72)発明者	株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 木村 雅彦
(31) 優先権主張番号 (32) 優先日	特願平11-30322 平成11年2月8日(1999.2.8)	(12/)23/12	京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	安藤 陽 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
(31)優先権主張番号 (32)優先日	特願平11-138163 平成11年5月19日(1999.5.19)		会社村田製作所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	100079577 弁理士 岡田 全啓
(31) 優先権主張番号 (32) 優先日	特願平11-291254 平成11年10月13日(1999, 10, 13)		万色工 阿田 金田
(33) 優先権主張国	日本(JP)		最終頁に続く
		1	

## (54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック案子

## (57)【要約】

【課題】 一般式(Ca1.x M1x)Bi. Ti. O1, (M1はCa以外の2価またはBi以外の3価の金属元素、0<x≤0.3)を主成分とする圧電磁器組成物からなる圧電磁器の電気機械結合係数ktを改善し、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子として実用に供しうる程度の電気機械結合係数kt(10%以上)を示す圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 圧電磁器組成物は、一般式( $Ca_{1-x}$  M  $1_x$ ) B  $i_x$  T  $i_x$  O  $i_x$  (ただし、 $i_x$  M  $i_x$  C  $i_x$  M  $i_x$  M  $i_x$  C  $i_x$  M  $i_x$ 

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式CaBi, Ti, O,,で表される主成分中に、副成分としてマンガンをMnCO, に換算して1.5重量%以下(0を含まない)含有してなることを特徴とする、圧電磁器組成物。

【請求項2】 前記主成分中にCa以外の2価の金属元素をBi、1molに対して0.075mol以下(0を含まない)含有することを特徴とする、請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】 前記主成分中に含有されるCa以外の2価の金属元素はMg、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項2に記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】 前記主成分中にBi以外の3価の金属元素をBi、1molに対して0.075mol以下(0を含まない)含有することを特徴とする、請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項5】 前記主成分中に含有されるBi以外の3 価の金属元素はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Er、Yb、ScおよびYから選ばれる少なくと 20 も1種であることを特徴とする、請求項4に記載の圧電 磁器組成物。

【請求項6】 一般式( $Ca_{1-x}$   $M1_x$ ) Bi 、Ti 、 $O_1$  、 (ただし、M1 はCa 以外の2 価または Bi 以外の3 価の金属元素、 $0 < x \le 0$  . 3)で表される主成分中 に、副成分としてマンガンをMn CO 、 に換算して 1 . 5 重量%以下(0 を含まない)含有してなることを特徴とする、圧電磁器組成物。

【請求項7】 前記一般式中のM1は、Sr, Ba, Mg, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, ScおよびYから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項6に記載の圧電磁器組成物。

【請求項8】 一般式( $Ca_{1-x}$  M $2_{1x/3}$ )Bi, Ti, O<sub>1</sub>, (ただし、M2はBi以外の3価の金属元素、0  $< x \le 0$ . 45)で表される主成分中に、副成分としてマンガンをMnCO, に換算して1.5重量%以下(0を含まない)含有してなることを特徴とする、圧電磁器組成物。

【請求項9】 前記一般式中のM2は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, ScおよびYから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項8に記載の圧電磁器組成物。

【請求項10】 請求項1ないし請求項9のいずれかに 記載の圧電磁器組成物からなる圧電磁器、および前記圧 電磁器に形成される電極を含む、圧電セラミック素子。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】との発明は圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子に関し、特にたと 50

えば、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子 および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子 などの材料として有用な圧電磁器組成物およびそれを用 いた圧電セラミック素子に関する。

#### [0002]

【従来の技術】圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子に用いられる圧電磁器組成物として、従来、チタン酸ジルコン酸鉛(PbTiO,)を主成分とする圧電磁器組成物が広く用いられている。チタン酸ジルコン酸鉛あるいはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物では、その製造過程において一般的に鉛酸化物が用いられるのであるが、この鉛酸化物の蒸発のため製品の均一性が低下する。これに対して、(Cai: M、)Bi、Ti、O;などで表されるビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物では、鉛酸化物を含有しないため、このような問題は生じない。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物では、電気機械結合係数k t が小さいため、広く実用に供されるに至っていない。

【0004】それゆえに、との発明の主たる目的は、一 般式CaBi,Ti,O;、を主成分とする圧電磁器組成 物からなる圧電磁器、一般式CaBi、Ti、〇ュ;で表 される主成分からなる圧電磁器組成物においてCa以外 の2価またはBi以外の3価の金属元素を前記一般式中 のBi、1molに対して0.075mol以下(0を 含まない) 含有することを特徴とする圧電磁器組成物か らなる圧電磁器、一般式(Ca₁-x M1x ) Bi, Ti , O,, (ただし、M1はCa以外の2価またはBi以外 の3価の金属元素、0 < x ≤ 0 . 3)を主成分とする圧 電磁器組成物からなる圧電磁器、または、一般式(C a 1-x M2;x/s) Bi, Ti, O1, (ただし、M2はBi 以外の3価の金属元素、0 < x ≤ 0 . 45 )を主成分と する圧電磁器組成物からなる圧電磁器の電気機械結合係 数ktを改善し、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミ ック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラ ミック素子として実用に供しうる程度の電気機械結合係 数kt(10%以上)を示す圧電セラミック素子などの 材料として有用な圧電磁器組成物およびそれを用いた圧 電セラミック素子を提供することである。

### [0005]

【課題を解決するための手段】この発明にかかる圧電磁器組成物は、一般式CaBi、Ti、Oュ,で表される主成分中に、副成分としてマンガンをMnCO,に換算して1.5重量%以下(0を含まない)含有してなることを特徴とする、圧電磁器組成物である。この発明にかかる圧電磁器組成物では、主成分中にCa以外の2価の金

属元素をBi、lmolに対して0.075mol以下 (0を含まない)含有してもよい。この場合、主成分中 に含有されるCa以外の2価の金属元素は、たとえばM g, SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種であ る。また、この発明にかかる圧電磁器組成物では、主成 分中にBi以外の3価の金属元素をBi、1molに対 してO. 075mol以下(0を含まない)含有しても よい。との場合、主成分中に含有されるBi以外の3価 の金属元素は、たとえばLa, Ce, Pr, Nd, S m, Gd, Dy, Er, Yb, ScおよびYから選ばれ る少なくとも1種である。さらに、この発明にかかる圧 電磁器組成物は、一般式(Ca<sub>1-x</sub> Ml<sub>x</sub> )Bi, Ti 、O」、(ただし、M1はCa以外の2価またはBi以外 の3価の金属元素、0 < x ≤ 0.3)で表される主成分 中に、副成分としてマンガンをMnCO,に換算して 1. 5重量%以下(0を含まない)含有してなることを 特徴とする、圧電磁器組成物である。この発明にかかる 圧電磁器組成物では、一般式中のM1は、たとえばS r, Ba, Mg, La, Ce, Pr, Nd, Sm, G d, Dy, Er, Yb, ScおよびYから選ばれる少な 20 くとも1種である。さらに、この発明にかかる圧電磁器 組成物は、一般式 (Ca<sub>1-x</sub> M2<sub>2x/3</sub>) Bi, Ti, O 13(ただし、M2はBi以外の3価の金属元素、0<x ≦0.45)で表される主成分中に、副成分としてマン ガンをMnCO, に換算して1.5重量%以下(0を含 まない) 含有してなることを特徴とする、圧電磁器組成 物である。との発明にかかる圧電磁器組成物では、一般 式中のM2は、たとえばLa, Ce, Pr, Nd, S m, Gd, Dy, Er, Yb, ScおよびYから選ばれ る少なくとも1種である。この発明にかかる圧電セラミ ック索子は、との発明にかかる圧電磁器組成物からなる 圧電磁器と、圧電磁器に形成される電極とを含む、圧電 セラミック素子である。

【0006】との発明にかかる圧電磁器組成物におい て、一般式(Ca<sub>1-x</sub> M1x)Bi,Ti, O<sub>1</sub>,におけ るxの範囲を0~0.3としたのは、これ以外の範囲で はM1を添加する効果が顕著に表れないためである。ま た、この発明にかかる圧電磁器組成物において、一般式 (Ca<sub>1-x</sub> M2<sub>1x/3</sub>) Bi, Ti, O<sub>1</sub>,におけるxの範 囲を0<x≤0.45としたのは、これを超える範囲で はM2を添加する効果が顕著に表れないためである。さ らに、との発明にかかる圧電磁器組成物において、マン ガンの添加量をMnCO, に換算して1.5重量%以下 (0を含まない)としたのは、添加量がこれより多い場 合には分極可能な磁器が得られないためであり、無添加 の場合には実用に供しうる程度の電気機械結合係数k t が得られないためである。また、この発明にかかる圧電 磁器組成物において、主成分中に含有されるCa以外の 2価の金属元素を0.075mol以下(0を含まな い)としたのは、これを超える範囲ではCa以外の2価 50 る。そして、得られた試料について、密度、抵抗率およ

の金属元素を含有させる効果が顕著に表れないためであ る。さらに、この発明にかかる圧電磁器組成物におい て、主成分中に含有されるBi以外の3価の金属元素を Bi、1molに対して0.075mo1以下(0を含 まない)としたのは、これを超える範囲ではBi以外の 3価の金属元素を含有させる効果が顕著に表れないため である。また、この発明によって奏する効果は、この発 明にかかる圧電磁器組成物の一般式中のMlがSr, B a, Mg, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, D y, Er, Yb, ScおよびYから選ばれる少なくとも 1種である場合に特に顕著となる。さらに、この発明に よって奏する効果は、との発明にかかる圧電磁器組成物 の一般式中のM2がLa, Ce, Pr, Nd, Sm, G d, Dy, Er, Yb, ScおよびYから選ばれる少な くとも1種である場合に特に顕著となる。

【0007】との発明の上述の目的、その他の目的、特 徴および利点は、以下の発明の実施の形態の詳細な説明 から一層明らかとなろう。

[0008]

[発明の実施の形態] (実施例)まず、出発原料とし τ, CaCO, 、Bi, O, 、TiO, 、SrCO, 、 BaCO, La, O, Nd, O, Sm, O, Y , O, およびMnCO, を用意し、これらを組成((C a<sub>1-x</sub> Ml<sub>x</sub> ) Bi<sub>4</sub> Ti<sub>4</sub> O<sub>1</sub>,+y重量%MnCO, (M1はCa以外の2価またはBi以外の3価の金属元 素、0≤x≤0.35、0≤y≤1.6))、または、 ((Ca<sub>1-x</sub> M2<sub>1x/s</sub>) Bi, Ti, O<sub>1</sub>, + y重量%M nCO, (M2はBi以外の3価の金属元素、0≦x≦ 0.5、0≤y≤1.6))となるように秤取して、ボ ールミルを用いて約4時間湿式混合して、混合物を得 た。得られた混合物を乾燥した後、700~900℃で 仮焼して、仮焼物を得た。それから、この仮焼物を粗粉 砕した後、有機バインダを適量加えてボールミルを用い て4時間湿式粉砕し、40メッシュのふるいを通して粒 度調整を行った。次に、これを1000kg/cm'の 圧力で直径12.5mm、厚さ1mmの円板に成型し、 これを大気中で焼成して、円板状の磁器を得た。この磁 器の表面(両主面)に、通常の方法により銀ペーストを 塗布し焼付けて銀電極を形成した後、100~150℃ の絶縁オイル中で3~10kV/mmの直流電圧を10 ~30分間印加して分極処理を施し、圧電磁器(試料) を得た。とこで、(Ca<sub>1-x</sub> Ml<sub>x</sub> )Bi, Ti, O<sub>1</sub>, 中のxの1/4、すなわちx/4が請求項2でいうとこ ろの主成分を構成する元素Ca以外の2価の金属元素の Bi、1molに対しての含有量(mol)にも相当す る。また、(Ca<sub>1-x</sub> M2<sub>2x/3</sub>) Bi, Ti, O<sub>15</sub>中の xの1/6、すなわちx/6が請求項4でいうところの 主成分を構成する元素 Bi以外の3価の金属元素のB i、lmolに対しての含有量(mol)にも相当す

び電気機械結合係数ktを測定した。その結果を表1お よび表2に示す。なお、表1および表2には、各試料の 組成におけるM1あるいはM2の元素記号とxおよびy\*

\*の数値とも示す。 [0009] 【表1】

試料				密度	抵抗率	k t
No.	M 1	х	У	(g/cm²)	(Ω·cm)	(%)
1 *		0	0	6,75	2.0×1011	7.4
2		0	0.1	6, 80	4.0×10 <sup>12</sup>	13.5
3	_	0	0.5	7.06	6.0×10 <sup>13</sup>	16.3
4		0	1.0	6, 98	4.0×10 <sup>12</sup>	14.5
5		0	1.5	6. 85	4.0×10 <sup>12</sup>	12.6
6 *		0	1.6	6. 64	3.0×10 <sup>1</sup>	分極不可
7 *	Sr	0. 1	0	6. 81	2.0×10 <sup>11</sup>	8. 2
8	Sr	0.1	0.5	7.04	5.0×10 <sup>18</sup>	18.7
9	Sr	0.1	1.5	6. 97	4.0×10 <sup>18</sup>	14.7
10*	Sr	0. 1	1.6	6. 65	2.0×10 <sup>16</sup>	分極不可
11#	Sr	0.3	0	6. 65	5. 0×10 <sup>11</sup>	8. 0
12	Sr	0. 3	0.5	6. 92	4.0×10 <sup>18</sup>	16. 9
13	Sr	0.8	1.5	6. 87	2.0×1012	13. 6
14*	Sr	0.3	1.6	6. 44	1.0×10 <sup>10</sup>	分極不可
15	Şr	0. 35	0.5	8. 27	9.0×10 <sup>11</sup>	10.6
18*	Ba	0.1	. 0	6. 75	2.0×10 <sup>11</sup>	7.8
17	Ba	0. 1	0.5	6. 97	3.0×1018	17. 9
18#	Ba	0. 1	1.6	6. 63	1.0×1010	分極不可
19#	Ba	0.3	0	6. 61	3.0×10 <sup>11</sup>	7.7
20	Ba	0.3	0.5	6.88	1.0×1011	16. 4
21*	Ba	0.3	1.6	6. 44	2.0×1010	分極不可
22*	La	0. I	0	6. 59	2.0×1011	6. 9
23	La	0. 1	0.5	6. 90	8.0×10 <sup>1 2</sup>	15. 9
24*	La	0. 1	1.6	6. 42	1.0×1010	分極不可
25*	Nd	0.1	0	6. 60	1.0×10 <sup>11</sup>	7. 6
26	Nd	0.1	0.5	6. 91	8.0×1011	16.0
27#	Nd	0.1	1.6	6. 45	1.0×1010	分極不可
28*	San	0.1	0	6. 46	2.0×10 <sup>11</sup>	7.7
29	Sm	0. 1	0.5	6. 89	9.0×10 <sup>18</sup>	15. 9
30*	San	0.1	1.6	6. 33	1.0×1010	分極不可
31*	Y	0.1	0	6. 70	2.0×10 <sup>11</sup>	7.2
32	Y	0.1	0.5	6. 98	7.0×10 <sup>12</sup>	
33*	Y	0.1	1.6	6. 50	1.0×101°	分極不可

## 【表2】

試 料	140			密度	抵抗率	k t
No.	M 2	x	У	(g/cm³)	(Ω · cm)	(%)
34#	la	0.15	0	6. 49	2.0×10 <sup>11</sup>	6. 5
35	La	0.15	0.5	6. 89	7.0×10 <sup>12</sup>	17. 4
36*	La	0.15	1.6	6. 47	1.0×10 <sup>1</sup>	分極不可
37#	La	0. 45	0	6. 49	1.0×10 <sup>11</sup>	6.2
38	la	0.45	0.5	6. 87	7.0×1018	17.0
39*	la	0.45	1.6	6. 42	8.0×10°	分極不可
40	La	0.5	0.5	6.01	8.0×10 <sup>10</sup>	10.0
41*	Nd	0.15	0	8. 47	1.0×10 <sup>11</sup>	6. 5
42	Nd	0.15	0.5	6.85	7.0×10 <sup>12</sup>	17.8
43*	Nd	0.15	1.6	6.52	1.0×10 <sup>16</sup>	分極不可

試料 No.欄の\*印はその試料がこの発明の範囲外である ととを示す。

【0010】表1に示すように、この発明の実施例にか

試料に比べて、電気機械結合係数ktが向上していると とが明らかである。

【0011】なお、との発明にかかる圧電磁器組成物は かる各試料については、いずれも、マンガンの無添加の 50 上記の実施例の組成に限定されるものではなく、発明の

要旨の範囲内であれば有効である。

【0012】図1はこの発明にかかる圧電セラミック振 動子の一例を示す斜視図であり、図2はその断面図解図 である。図1および図2に示す圧電セラミック振動子1 0は、たとえば直方体状の圧電磁器12を含む。圧電磁 器12は、2枚の圧電磁器層12aおよび12bを含 む。これらの圧電磁器層12aおよび12bは、上述の との発明にかかる圧電磁器組成物からなり、積層されか つ一体的に形成される。また、これらの圧電磁器層12 aおよび12bは、図2の矢印で示すように、同じ厚み 10 方向に分極されている。

【0013】圧電磁器層12aおよび12bの間には、 その中央にたとえば円形の振動電極 1 4 a が形成され、 その振動電極14aから圧電磁器12の一端面にわたっ てたとえば丁字形の引出電極16aが形成される。ま た、圧電磁器層 1 2 a の表面には、その中央にたとえば 円形の振動電極14bが形成され、その振動電極14b から圧電磁器 12の他端面にわたってたとえばT字形の 引出電極16 bが形成される。さらに、圧電磁器層12 bの表面には、その中央にたとえば円形の振動電極14 cが形成され、その振動電極14cから圧電磁器12の 他端面にわたってたとえばT字形の引出電極16 cが形 成される。

【0014】そして、引出電極16aにはリード線18 aを介して一方の外部端子20aが接続され、引出電極 16 bおよび16 cには別のリード線18 bを介して他 方の外部端子20bが接続される。

【0015】なお、この発明は、上述の圧電セラミック 振動子10に示されるような素子構造およびこれによっ て励振される振動モードに限らず、他の素子構造、振動 30 20a、20b 外部端子 モード (たとえば、厚みすべり振動、厚み縦3次髙周 \*

\*波)を利用した圧電セラミック振動子、圧電セラミック フィルタおよび圧電セラミック発振子などの他の圧電セ ラミック累子にも適用される。

#### [0016]

【発明の効果】との発明によれば、一般式CaBi, T i, O1,を主成分とする圧電磁器組成物からなる圧電磁 器、一般式 (Ca, , Ml, ) Bi, Ti, O, , (ただ し、M1はCa以外の2価またはBi以外の3価の金属 元素、0 < x ≤ 0.3)を主成分とする圧電磁器組成物 からなる圧電磁器、または、一般式(Ca1-x M 2xx/x) Bi, Ti, Ox, (ただし、M2はBi以外の 3価の金属元素、0 < x ≤ 0.45)を主成分とする圧 電磁器組成物からなる圧電磁器の電気機械結合係数k t を向上させ、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック 発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミッ ク素子などの材料として有用な圧電磁器組成物が得られ

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にかかる圧電セラミック振動子の一例 を示す斜視図である。

【図2】図1に示す圧電セラミック振動子の断面図解図 である。

#### 【符号の説明】

10 圧電セラミック振動子

## 12 圧電磁器

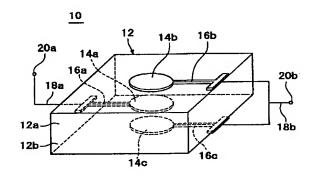
12a、12b 圧電磁器層

14a、14b、14c 振動電極

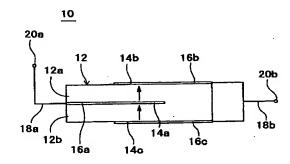
16a、16b、16c 引出電極

18a、18b リード線

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 澤田 拓也

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72)発明者 林 宏一

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内

Fターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AA09 AA11 AA19 AA35 BA10 53108 BB05 CC04 CC13